This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

50/68 ©Derwent AN -1992-102353 [13] XA -C1992-047950 Thermoplastic polyurethane, useful as thermoplastic elastomer comprises diol(s) and/or mono:ol(s), poly:ol(s) and di:isocyanate(s) DC -A25 PA -(SANK-) SANKO KAIHATSU KAGAKU (SEKI) SEKISUI CHEM IND CO LTD NP -NC -1 PN -JP04046918 A 19920217 DW1992-13 7p * AP: 1990JP-0156266 19900614 B2 19970820 DW1997-38 C08G-018/32 6p JP2643542 FD: Previous Publ. JP4046918 AP: 1990JP-0156266 19900614 PR -1990JP-0156266 19900614 AB -JP04046918 A Thermoplastic polyurethane (I) is composed of (A) one or more cpd(s) selected from diol(s) (II) and mono:ol(s) (III), (B) one or more polyol(s) (IV) selected from (IVa), (IVb), (IVc) and (IVd), and, (C) diisocyanate(s)(V). In formulae R1, R2, R3 = alkylene; R4-R9 = alkylene, p = 3 or 4; q, r = 0, positive integer; l = 2, 3; n, x, y, z = positive integers.Preparation of (I) comprises reacting (V) with 0.5 equiv-fold one or more of (IVa)-(IVd) below 100 deg.C for 1-10 hrs. in presence of catalyst (e.q. di-n-butyltin dilaurate) to prepare prepolymer having isocyanate gps at both terminal ends. The prepolymer is reacted with (II) and/or (III) in presence of catalyst (e.g. di-n-butyltin dilaurate, triethylenediamine etc.) below 100 deg.C for 1-10 hrs. in solvent (e.g. tetrahydrofuran, DMF, N-methyl-2-pyrrolidone etc.) to obtain (I). Following additive(s) may be added to (I). Reinforcing material is glass fibre, carbon fibre, aramide resin. Inorganic filler is calcium carbonate. Stabiliser is Triphenyl phosphine, etc.. Flame retardant is hexabromocyclododecane, etc.. UV ray adsorbent is p-tert-butylphenyl salicylate, 2-hydroxy-4- methoxybenzophenone, etc.. USE/ADVANTAGE - (I) has heat-resistance and mechanical strength, softness at room temp. and lower temp. region, press

forming, extrusion, injection moulding, blow boulding to prepare automobile parts, packings, belt etc. (I) is used as material of

(Dwq.0/0)

adhesive, coating material base, also.

⑩日本國特許庁(JP) ⑩特許出願公開

◎公開特許公報(A) 平4-46918

Wint. Cl. 3

識別記号 NDS NDZ

庁內整理番号

@公開 平成4年(1992)2月17日

C 08 G 18/32

7602-4 J 7602-4 J

審査論求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

砂発明の名称 熱可塑性ポリウレタン

②特 顕 平2-156266

題 平2(1990)6月14日

勿発 明 者 土山 大阪府吹田市新芦屋上17番 J-703号

何奔 明 寄 山 🗆 窎 痑

A

大阪府高規府松原町12番3号

何处 努 大 須 賀

大阪府堺市中百舌鳥町 6 T998番地の3

@ 祭 碧 者 山形

数貿県大津市雄琴 5丁目15番17号

危発明 者 仁水 章 棒 大阪府高槻市城南町1丁目5番16号 ベルメゾン301

愈発 明 者 斉 [寅之助

大阪府茨木市山争台5丁目17番21号

大阪府茨木前五目市1丁目10番24号

の出 類 人 **豫水化学工業株式会社**

大阪府大阪市北区西天湖2丁目4番4号

幼田 人頭 株式会社三光開発科学

研究所

四代 理 人 弁理士 山本 秀策

最終質に続く

明 細 審

1. 発明の名姓

駄可塑性ポリウレテン

2. 特許請求の前囲

1. (6)一柱式が下式(1)で表わざれるジヒド ロキン化合物と下式 (豆) で表わされるモノヒド ロモシ化合物のうち少なくともいずれか一方と、

(8)一般式が下式 (四) -(1)~ (四) -(4)で表 わされるポリオールのうち少なくとも一粒と、

(C) ダイソシアネートと、

を構成成分とする新可塑丝ポリカレタン:

(g'、 ag はそれぞれ独立してアルキレン基を 表し、pはままたは4であり、q、rはそれぞれ独立 してりまたは!以上の空散を表す。)

(R³はアルキレン匙を表し、点は2またほるで あり、aはOまたはI以上の整数を示す。)

#0€ R4-0 } a#

(B*はアルキレン基を抜し、aは i 以上の整数を

80€ R5-C-0 > *R4-08

(gs、 poはそれぞれ独立してエルキレン芸を送し、 1は1以上の整数を表す。)

ń. HOE R7-0-5-R8-C-0 > 487-08 (B'、B*はそれぞれ独立してアルキレン器を表し、 yは1以上の整数を設す。)

BO€ 8ª -0-C-0 3 . 8°-OH

(Biはアルチレン蓋を表し、gは!以上の整数を表 to) .

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本親明は無可塑性エラストマーとしての性質を

有し、副然性および競技的強度に優れた熱可要性 ポリウンタンに関する。

(世来の技術)

一般に、材料がゴム部性も示すためには、分子 関因的の容易な無定形あ分子が部分的に保護して いることが必要である。例えば、神経を有するゴ ムでは現住分子が分子類関を化学結合により展現 けして期間報道を形成している。また、ゴム以外 にも、種々の高分子化合物と開稿列とを超み合う せた材料が根据されている。しかし、これらの材料を成形するためには架構工程を必要とし、化学 的に現場された後では、熱可塑強を示さないので、 葉組された料料を用出成形や押し出し成形によっ で成形することはできない。

無可磁性エラストマーが成形可能な材料として 能楽より注目されている。しかし、無可塑性エラ ストマーにおいてその物性は、それに含まれるハードセグメント数分の水素結合等の物理的拘束に よっているため、耐熱性はハードセグメントの状 化物融点に割約を受けて低い。 熱可要法エラスト

すなわち、本発明の熱可塑性ポリウレチンは、(A)一般試が下式(I) で表わされるジヒドロキシ化合物と下式(II) で表わされるモノヒドロキン化合物のうち少なくともいずれか一方と、(B)一般式が下式(前) - (1) ~ [四] - (4) で表わされるポリエールのうち少なくとも一種と、(C)ジイソシアキートと、を構成成分とし、そのことにより上記目的が達成される。

(g'、 R² はそれぞれ独立してアルキレン語を 致し、pはるまだは4であり、e、rはそれぞれ独立 してるまだは1 以上の整数を要す。)

(R³はアルキレン基を設し、2は2まだは3で あり、mは5または1以上の整数を示す。)

マーの耐熱性を高めようとすれば、ハードセグメントの合有割合を多くすればよいが、 その場合に は必然的に宜温及び低温での硬さが増し、成形体 の柔軟性が低下してしまう。

(発射が解決しようとする課題)

本発明は上記の実施に着目してなされたものであり、耐熱協及び緩緩的物性に優れ、かつ返過及び盗盗での条款性に優れた熱可塑性ポリウレタンを提供することを目的とする。

(課題を解決するための季段)

(R*はアルチレン器を載し、nは1以上の整数を表す。)

上記式(I)で表されるジヒドロキレ化合物は 液晶性を示す低分子化合物であって、アルキレン 選別はよび配はエナレン品又はプロピレン選が行 出しく、 q 及びr は 0 又は 1 が好ましく、4.411-ジヒドロキシ・p-ターフェニル、4.4111-ジヒドロ キシ-p-クェーターフェエル、4.411-ジ (2-ヒド 日キシエトキシ)-p-クォーターフェエル等が好逆 に使用される。

液晶性の分子は一般に結晶性が高く、上記したようにもパージとドロキャーp-ターフェエル、
もパージとドロキャーp-ターフェエル、
もパージ(1-ヒドロキャーp-クォーターフェエル及びも、パージ(1-ヒドロキャンエトキャ)-p-クォーターフェエル等はその結晶から被晶状態への伝移点が高いために、これらのジヒドロキャ化合物[1]がボリマー海中に組み込まれた場合、そのギリマーは特異な性質を示す。

すなわち、ひとドロモシ化合物 [[] が結晶処

好ましく、 8 はらまたは」が好ましい。 上記モノ ヒドロキン化合物としては、例えば、 4-ヒドロキ シ-9-ターフェニル、 4-ヒドロキシーp-タェーター フェニル、4-(3-ヒドロキシエトキシ)-p-ターフェ ニル、(-(3-ヒドロキシエトキシ)-p-タェーターフェニル等があげられる。 モノヒドロキシ化合物 (B) は、 それぞれ単独で波用しても聞く、 あるい はそれらを併有しても自い。

上記ポリオール(8)としては、 (ロ) -(!)~ (ロ) -(()の化合物のうち少なくとも一種を用いることができる。

式(田)-(1)で汲されるポリオールは、ポッ(オキシアルキレングリコール)であり、それには、 例えば、ポリ (オキシニテレングリコール)、ポ リ (オキシブロピレングリコール)、ポリ (オキ シテトラメテレングリコール)、ポリ (オキシへ ナナメチレングリコール) 等があげられ、これら は単独で使用されてもよく、二種以上が併用され てもよい。 ポリ (オキシアルトレングリコール) の数平均分子気は小さくなると生成する筋可定性 を示し、しかもその転移点が高いので、 ジェドロキン化合物(I) の配合量が少量の場合でも強固で耐熱性の高い物理的保護を形成する。 その結果、ソフトセグメントに由来する要軟性を提なうことなく耐熱性の高い熱可塑性ポリッシタンが得られるものと経済される。

上式 (B) で示すれるモノヒドロキレ化合物は、バラフェニレン骨格を有する関連性の低分子化合物の分子構造を反映してこれるの化合物の政政は提めて高い。 すらにバタフェ ちの化合物の政政は提めて高い。 すらにバタフェ 有効であることが知られてもり、 これは数分化が といることを示するのである。 疑って、 上記のモノヒドロキン化合物(B)をポリマー末端に超み込んだ場合、 非常に包閣である。 操って、 上記のモノヒドロキン化合物(B)をポリマー末端に超み込んだ場合、 非常に包閣である。 様ので、 上記のモノヒドロキン化合物(B)をポリマー末端に超み込んだ場合、 非常に包閣である。 様ので、 上記のもしていることを示する。

上式(II)で示されるモノミドロキン化合物に おいては、P³はエチレン盗またはプロピレン基が

ポリウレタンに柔軟性を付与する酸力が低下し、 大きくなりすぎると、得られた熱可塑性ポリッレ タンの熱安定性等の物性が低下するので、100~2 0.000が好ましく、より好ましくは500~5.000であ

式(引)-(2)で表されるポリオールは、ポワくラクトングリコール)であり、それには、例えば、ポリ(カプロラクトングリコール)、ポリ(バレロラクトングリコール)、ポリ(ブチロラクトングリコール)等があげられる。これらは単独で使用されてもよく、二種以上が供用されてもよい。上記(1)・(5)と同じ現由で、ポリ(ラクトングリコール)の数平均分不量は108~20,000が許ましく、より好ましくは509~3,000である。

式 (W) - (3) で数されるポリオールは、二塩基 酸とアルキレングリコールとの包合体であり、 それには、例えば、ポリ (スチレンアジペート) 、 ポリ (プロピレンザジペート) 、 ポリ (ブチレン アジペート) 、 ポリ (エテレンセパケート) 、 ポ リ (プロピレンセパケート) 、 ポリ (ブテレンセ

特閉平 4-46918 (4)

バケート) 等があげられる。これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。上 思(!)~(!)と同じ理由で、この最合体の数平均分子量は100~80.000が行ましく、より好ましくは500~5.406である。

式 (国) -(4)で製されるポリオールは、ボワ (アルキレンカーボネートグリコール) であり、 それには、 例えば、 ポリ (エチレンカーボネートグリコール)、 ボリ (ブロビレンカーボネートグリコール)、 ボリ (フェナンカーボネートグリコール)、 ボリ (ヘキサメチレンカーボネートグリコール) 等があげられる。 これらは用絵で使用されてもよく、 二種以上が併用されてもよい。上記 (1) -(1) と同じ理由で、 この舞合体の数単均分子置は100~28,800が行ましく、より行ましくは500~5.000である。

上記インシアネート化合物(G)としては、動防族 ジイソシアネート、労者投ジイソシアネート、精 防環族ジインシアネートのいずれも用いることが できる。

ンとしての性質に劣る。 従って、 ボリオールの様 欧単位を1モノマーとして飲えた場合 (例えば、 豊合度10のボリ (オキシアルチレングリコール) は10モノマーとして散える)、 上記ジヒドロキシ 化合物 (i) の合有量は、ボリクレタンを構成す る全モノマー中の0.1 ~30モル光が好ましく、 よ り好ましくは0.5 ~10モル光であり、 さらに好ま しくは1.0 ~10モル光である。

また、上記モノヒドロキン化合物(ロ)を解いる場合には、ABA型のトリプロックコボリマーとなり、(Ⅱ)にはさまれたボリオールとジインシアネートよりなるブロック部分の最きはすでに前途した各域分よりなるものであれば並しつかえない。特に、上記ジヒドロキン化合物(Ⅱ)とモノヒドロキン化合物(Ⅱ)とモノヒドロキン化合物(Ⅱ)とモノヒドロキン化合物(Ⅱ)の割合は

0 < (II) / ([) + (I) < 2/3 を満たす範囲が好ましい。

さらに、上記熱可塑性ポリケレタンに、 観路長

関助被ジイソシアホートとしては、別えば、1.
2-エテレンジイソシアホート、1.4-ブタンジイソシアホート、1.14-デカンジインシナホート等があげられる。 脂膜気 ジイソシアホートとしては、例えば、1.4-シクロヘキサンジインシアホートをしては、例えば、1.4-シクロヘキシルメタンジインシアホートをしては、例えば、4.4-ジフェニルメタンジイソシアホート、トリレンジイソンアネート、ナフタレン1.5-ジイソシアホート等があげられる。

また、これらのジイソシアネートの付加化合物、 例えば、1.6-ペキサンジイソシアネートとフェノ ールとの付加物等を用いることもできる。

上記ジャドロチン化合物(I) とボリオール(3) とジインンアネート(C) よりなる熱可要能ポリクレナンは、ジャドロキン化合物(I) の合資量が少なくなると耐熱性が低下し、多くなると弾機能が高くなり最軟性が低下し、熱可選性ポリクレク

刻として上記以外の送当なジヒドロチン化合物を 補成成分として加えてもよい。

このジヒドロキシ化合物としては、ヒドロキノ ン、レゾルシン、クロロヒドロキノン、プロモヒ ドロキノン、メナルヒドロキノン、フュニルヒド ロチフン、メトキシヒドロネノン、フェノチシモ ドロキノン、 4.4'-ジヒドロチシピフェニル、 4.4 **リヒドロチャンファニルユーテル、しじ~ジヒド ロチシジフュニルサルファイド、 んじ・ジヒドロネ シグフェニルスルメン、 4.1 -ジヒじロキシベンゾ フェノン、 4. ビージヒドロキシジフェニルメタン、 ピスフェノールA、 1.1-ジ (4-ヒドロモシフェニ ル} シクロヘチサン、1.1·ビス(4-ヒドロキシフ ェノチン} エタン、1,1-ジモドロキシナフタリン。 2.4-ひヒドロキシナフタリンなどの労働胺ひヒド ロキシ化合物や: エチレングりコール、プロピレ ングリコール、ブチレングリコール、シクロヘキ サン-1.4-ジメナノールなどの脂肪族、磐珠族ジェ ドロチン化会物などがある。

このような構成収分から成る筋可塑性ポリウン

タンは、一般に知られている以下のような方益で 製造することができる。

(1) 2 段階反応:

●1当賃のポリオールと2当員のジインシアネートとを反応をせて興業器がインシアネート名を存するプレポリマーを合成する。

② ①で合成したプレポリマーと相当するヒド ロサレ化合物との概応により無可塑性ポリクレチンを得る。

(月1)」公别反应:

全でのモノマーを実質的に関時に住込み、世台 反応を行う。

上記(1)の方法を用いた場合には、ハードセグメント、ソフトセグメントの配列が規則的になるのに対し、(11)の方法ではその配列がテンダムになる。従って、選択性と副動性を育するエラストマーを得るためには分子の配列が制御された(1)の方法が望ましい。

ヒドロキシ化合物としてジモドロキシ化合物 [[] のみを使用する場合には、上記収応(i)で、2 及贈目(の)において、プレギリマーとほぼ問む ル数の(1)が必要であり、(1)は藤廷長朔と して機能する。

一方、モノヒドロキシ化合物(E)のみを使用する場合には、ブレボリマーの約2倍モルのモノヒドロキン化合物(E)が必要であり、(E)は末端対止剤として機能する。この傾に生成するボリマーはABA型トリブロックコボリマーである。また、ジヒドロキン化合物(I)の一部に置き換えて、その物性を低下させない範囲で網延長剤として削速の他のジヒドロキン化合物を加えてもよい。

上記ジヒドロキシ化合物 (1) とモノヒドロキシ化合物 (1) とを供用する場合には、ほじめた (1) を反応系に添加してクイソシアネートと反応きせた故に、 (1) を反応させる必要がある。 そうでないと、充分な分子量を有する熱可塑性ポリウレタンを得ることはできない。

重合においては一般にポックレタンを合成する のに使用されている触媒が用いられてよい。 すな わち、 ジ-a-ブチルスズグラウレート、スタナスす

クトェーミ、トリエチレンジアミン、ジエチレン ジアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、 オクチル酸金塩塩などのウレタン用鮭鼠である。

金合反応以モノマーに対する選解力が大きくかっ 本金合反応に不衝性の溶験中で行うことができる。例えば、テトラヒドロフラン、ジメテルホルムアミド、ジメテルアセトアミド、ジメテルスルホフミド、8-メテルとロリドン、ジフェニルスルホン、ルボージメテルイミダゾリジノン等が好適に問いられる。金合反応温度は通常約100℃以下であり、反応時間は上記(1)-①が1~10時間が好速である。

本発明の熱可塑性ポリクレタンには、その裏用 佐を担なわない範囲で、さらに、以下の参加剤が 添加されてもよい。

① 経数内部: ガラス複雑、炭素繊維、ボロン繊維、 炭化酸紫繊維、アルミナ繊維、アモロファス繊維、 シリコン・チタン・炭素系繊維等

②育株顕維: アラミド機能等

③無難充履期: 炭酸カルシウム、酸化チタン、マ

イカ、タルク草

②無安定期: トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、と-tort-ブチルーαー(3-tert-ブチルー(-ビドロキシフェニル) -p-クメニルピス(p-ノニルフェニル) ホスファイト等

の動迷剤: ヘキサブロモシクロドデカン、トリス - (2,3-ジクロロブロピル) マスフェート、ペンタ ブロモフェニルアリルエーテル等

動業外額破収剤: p-tort-ブチルフェニルサリシレート、2・モドロキシ-4-メトキシーカルボキンペンソフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシーご-カルボキンペンソフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等の飲化防止剤: ブチルヒドロキシアニソール、ブチルヒドロキシトルエン、ジステエリルチオジブロビオネート、ジラフリルチオジブロビオネート、シテードフェノール系酸化防止剤等

②帯電防止剤: M. H-ビス(ヒドロキシェラル) アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルチルスのファネート

の無機物: 斑酸パリウム、アルミナ、酸化造器での高級制的散塩: ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸サトリウム、ステアリン酸パリウム、パルミチン酸ナトリウム等の他の容線化合物: ペンジルアルコール、ペンソフェノン等

砂結晶化促進剤:高結晶化したギリエテレンテレフタレート、ポリトランスーシグロヘキサンジメタノールデレフタレート等

きらに水蛭乳の筋可塑性ポリクレタンは、他の 熱可塑性影響、例えば、ボリオレフィン、変性ポ リオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ カーボキート、ポリスルフォン、ポリエステル等 と親合し、あるいはゴム教分と紹合してその性質 を改賞して使用してもよい。

本類明の鳥可型性はリッレタンは、プレス戦形、伊出戦形、村出戦形、ブロー成形等の簡単成形方法により成形体をされる。成形体の物性はその様成成分及びその配合割合等によって任意に変化し関る。鳥可塑性はリッレタンは、自動単配品。ホース、ベルト、バッキン、確此等の最軟性および

赛瓶圈 2

平均分子屋2,000のほり(オキシエテレングりコール)200g(0.1mol)と、それに対して3倍モルに相当する質のトリレンジイソシアネート16.6g(6.1mol)と、、および4.4***-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-ターフェニル35,0g(0.1mol)をigの数類DNPに繋かした。系内を変素で屋換した接触はとしてジ-2-ブテルスズジラフレートを5.2g加えて100℃でも時間変発させた。

「皮を終了後、溶液を窒息にもどし、 1 2 のメタ ノールを加えて生成したポリマーを新出させた。 ポリマーはよく乾燥して評価用サンブルとした。 比較例

(. f `` - ジ (?-ヒドロキシエトキシ) - p-クォーターフュニル 100g (0.1mol) のかわりに、前廷島耐として1.4-ブタンジオール),0 (0.1mol) を用いた以外は、実施引しと関議に反応を行った。

反応終了後、溶液を富温にもどし、18のメタ ノールを加えて生成したギリマーを折出させた。 ポリマーはよく乾燥して評価用サンブルとした。 耐熱性を要する成形体や、塗制、接着剤等に好應 に用いることができる。

(寅龅列)

以下に、本発明を実施的に基づいて説明する。 変施所に

数平均分子量1,008のポリ(オキシェチレングリコール)208g(0.1mol)と、それに対して2 倍モルに相当する量のトリレンジイソンアキート28.8g(0.2mol)とを500m2 の転換UMFに拍かした。糸内を整巣で置換した微軸報としてジーA-ブチルスズジラッレートを8.2g加えて80℃で2時間反応させた。

(1.8g (0.1moi) の4.4***-ジ (2-ヒドロキシエトキシ) *p-クォーターフェエルを500mgのDMFに100℃でおかし (空業下)、これに上記の格役を1時間かけて減下した数、さらに3時間、109℃で選件を続けた。

反応終了後、熔液を窒益にもどし、(2のメタ ノールを加えて出収したポリマーを折出させた。 ポリマーはよく乾燥して評価所サンブルとした。

変施到1、2 および比較例により得られた出りマーは、いずれる空温で柔軟性を有する熱可塑性ボリクレタンであった。これらのボリマーを用いてブレス成形により厚さる ab、10 ta×10 aoの成形体を作成した。 1 Kg前面でその成形体のピカット 飲化品度を創定した(115 K7206)。 その結果を扱した示す。

没 1

	t ark軟化器度
実造例)	1756
実施例 2	150°C
比较例	1080

表 1 から、グモドロキシ化合物(4.0***-ジ(2 -ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニルまたは4.4***-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-ターフェニル)を含む熱切型性ポリッションは柔軟で、かつ耐熱性に優れていることがわかる。

(強明の効果)

| 本発明の熱可塑性ポリクレタンは、 結晶性が高

く、 融点の高いジェドロキシ化合物やモノヒドロ キシ化合物に基づくハードセグメントが導入され ているので、耐熱性、機械的物性、収形加工性等 に優れた各種原材に使用できる熱的物性ポリカレ タンエラストマーを提供することができる。

以上

代理人 弁理士 山本秀策

第1頁の銃ぎ

砂発 明 者 | 達 本 | 大 志 邸 | 大阪府茨木市三島氏2丁目1]番20号 クメヤママンション

102